

引用例 1 の写し

특2002-0010659

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	(11) 공개번호	특2002-0010659
B01J 23/16	(43) 공개일자	2002년02월04일
B01J 23/58		
B01J 23/63		

---

(21) 출원번호	10-2001-7014611		
(22) 출원일자	2001년11월16일		
번역문제출일자	2001년11월16일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP2000/03184	(87) 국제공개번호	W0 2000/71248
(86) 국제출원출원일자	2000년05월18일	(87) 국제공개일자	2000년11월30일
(81) 지정국	국내특허 : 중국 대한민국 싱가포르 미국		
(30) 우선권 주장	JP-P-1999-00138770 1999년05월19일 일본(JP)		
	JP-P-1999-00230058 1999년08월16일 일본(JP)		
(71) 출원인	미쯔비시 레이온 가부시끼가이샤 나가이 야타로		
	일본 도쿄도 미나토구 고난 1조메 6방 41고		
(72) 발명자	구로다도루		
	일본히로시마현오타케시미유키초20반1고		
	가와토세이이치		
	일본히로시마현오타케시미유키초20반1고		
	넷타마사노리		
	일본히로시마현오타케시미유키초20반1고		
	다케자와히데아스		
	일본히로시마현오타케시미유키초20반1고		
(74) 대리인	이병호		

심사청구 : 없음(54) 촉매의 제조방법요약

본 발명은 반응에서 사용한 적어도 물리브덴, A 원소(A는 인 및 비소로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 원소) 및 X 원소(X는 칼륨, 루비듐 및 세슘으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 원소)를 함유하는 촉매를 효과적으로 활용하기 위해, 반응에 사용하는 촉매를 물에 분산하고 알칼리 금속 화합물 및/또는 암모니아수를 가한 다음, 이의 혼합액의 pH를 6.5 이하로 조정하여 침전시킨 적어도 물리브덴 및 A 원소를 함유하는 점진물을 촉매 구성 원소의 원료로 하여 촉매를 제조하는 방법에 관한 것이다.

색인어

촉매, 물리브덴, 메타크릴산, 메타크롤레인, 알칼리 금속, 암모니아수

영세서기술분야

본 발명은 반응에서 사용한 촉매로부터 회수한 화합물을 촉매 구성 원소의 원료로서 사용하여 촉매를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

적어도 물리브덴, A 원소(A는 인 및 비소로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 원소) 및 X 원소(X는 칼륨, 루비듐 및 세슘으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 원소)를 함유하는 촉매는 메타크롤레인의 기상 접촉 산화에 의한 메타크릴산 제조, 이소부티르산의 산화 탈수소에 의한 메타크릴산 제조 등에 사용할 수 있다.

또한, 일본 공개특허공보 제(소)53-113790호 및 제(소)63-130144호에는 메타크롤레인의 기상 접촉 산화에 의한 메타크릴산 제조 반응에 사용한 이러한 조성의 촉매를 암모니아수로 처리한 것을 원료로 하여 촉매를 제조하는 방법이 기재되어 있다.

그러나, 일본 공개특허공보 제(소)53-113790호, 일본 공개특허공보 제(소)63-130144호에 기재된 방법으로 제조된 촉매는 통상적인 방법으로 제조된 신품 촉매와 구조가 상이하므로 촉매 성능이 낮은 경우가 있다.

#### 발명의 개시

따라서, 본 발명은 반응에서 사용한 적어도 몰리브덴, A 원소(A는 인 및 비소로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 원소) 및 X 원소(X는 칼륨, 루비듐 및 세슘으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 원소)를 함유하는 촉매를 효과적으로 활용하기 위해 반응에 사용한 이러한 조성의 촉매로부터 회수한 적어도 몰리브덴 및 A 원소를 함유하는 화합물을 원료로 하여 촉매를 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명의 요지는 반응에서 사용한 적어도 몰리브덴, A 원소(A는 인 및 비소로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 원소) 및 X 원소(X는 칼륨, 루비듐 및 세슘으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 원소)를 함유하는 촉매를 물에 분산시켜 알칼리 금속 화합물 및/또는 암모니아수를 가한 후, 이의 혼합액의 pH를 6.5 이하로 조정하여 침전시킨 적어도 몰리브덴 및 A 원소를 함유하는 침전물을 촉매 구성 원소의 원료로서 사용하는 것을 특징으로 하는 촉매의 제조방법이다.

본 발명을 사용함으로써 반응에서 사용한 적어도 몰리브덴, A 원소 및 X 원소를 함유하는 촉매로부터 회수한, 적어도 몰리브덴 및 A 원소를 함유하는 화합물을 원료로 하여 촉매를 제조할 수 있으며 사용후에 촉매를 효과적으로 활용할 수 있다.

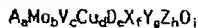
본 발명은 반응에 사용한 후에 나타나는 화학식(1)의 조성을 갖는 메타크롤레인의 기상 접촉 산화에 의한 메타크릴산 제조용 촉매로부터 회수한 원료를 사용하여 화학식(1)의 메타크롤레인의 기상 접촉 산화에 의한 메타크릴산 제조용 촉매를 제조하는 데 특히 유용하다.

또한, 본 발명에 따르면 적어도 몰리브덴 및 A 원소를 함유하는 화합물을 회수할 때에 몰리브덴 및 A 원소를 높은 비율로 회수할 수 있으므로, 사용후에 촉매를 효과적으로 이용할 수 있다.

#### 발명을 실시하는 최선의 형태

본 발명에서, 반응에서 사용한 적어도 몰리브덴, A 원소 및 X 원소를 함유하는 촉매로서는 예를 들면, 메타크롤레인의 기상 접촉 산화에 의한 메타크릴산의 제조 반응, 이소부티르산의 산화 탈수소에 의한 메타크릴산의 제조 반응 등에 사용되는 촉매를 들 수 있다. 메타크릴산 제조용 촉매의 경우, 촉매의 조성은 화학식 1의 것이 바람직하다.

#### 화학식 1



위의 화학식 1에서,

Mo, V, Cu 및 O는 각각 몰리브덴, 바나듐, 구리 및 산소이고,

A는 인 및 비소로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 원소이고,

O는 안티몬, 비스무트, 게르마늄, 지르코늄, 텔루륨, 은, 셀레늄, 규소, 텅스텐 및 붕소로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 원소이고,

X는 칼륨, 루비듐 및 세슘으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 원소이고,

Y는 철, 아연, 크롬, 마그네슘, 탄탈륨, 망간, 코발트, 바륨, 갈륨, 세륨 및 란타늄으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 원소이고,

Z는 나트륨 및/또는 칼륨이며,

a, b, c, d, e, f, g, h 및 i는 각 원소의 원자 비율이고, b가 12인 경우, a는 0.5 내지 3, c는 0.01 내지 3, d는 0 내지 2, e는 0 내지 3, f는 0.01 내지 3, g는 0 내지 3, h는 0 내지 3이며, i는 상기한 각 성분의 원자수를 만족시키는 데 필요한 산소의 원자 비율이다.

반응에서 사용한 적어도 몰리브덴, A 원소 및 X 원소를 함유하는 촉매(이하, 사용후의 촉매라고 함)는 우선 물에 분산한 다음, 알칼리 금속 화합물 및/또는 암모니아수를 첨가한다. 알칼리 금속 화합물 및/또는 암모니아수의 첨가량은 몰리브덴, A 원소 및 X 원소가 용해되는 양일 수 있지만, 바람직하게는 액의 pH가 8 이상으로 되도록 하는 양, 보다 바람직하게는 pH가 8.5 내지 12로 되도록 하는 양이다. 여기서 사용할 수 있는 알칼리 금속 화합물은 특별히 한정되지는 않지만, 예를 들면, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화세슘, 탄산수소나트륨 등을 들 수 있으며, 특히 수산화나트륨이 바람직하다.

이어서 알칼리 금속 화합물 및/또는 암모니아수를 첨가한 액에 산을 첨가하여 pH를 6.5 이하로 조정한다. pH 조정 전에 액에 함유되는 전사를 여과 등에 의해 제거하는 것이 바람직하다. pH 조정용으로 첨가하는 산으로서 예를 들면, 염산, 질산 및 황산 등을 들 수 있지만, 특히 염산 및 질산이 바람직하다.

pH 조정 후에는 침전 생성을 위해 일정 시간 동안 유지하는 것이 바람직하다. 이 때의 유지 시간은 0.5 내지 24시간 정도가 바람직하며, 액의 온도는 상온 내지 90°C 정도가 바람직하다. 또한 유지하는 동안에

는 정지(靜置)시킬 수도 있지만 교반하는 것이 바람직하다.

pH 조절에 의해 침전시킨 적어도 물리브덴 및 A 원소를 함유하는 화합물의 주성분은 조성 분석 및 X선 회절 측정으로부터 인 등의 중심 원소:물리브덴의 비가 2:18인 이른바 도슨(Dawson) 형의 헤테로폴리산 염이 인 등의 중심 원소:물리브덴의 비가 1:12인 이른바 케긴(Keggin) 형의 헤테로폴리산 염과 도슨 형의 헤테로폴리산의 혼합물로 추정된다. 이 때, 조정하는 pH가 낮을수록 케긴 형의 헤테로폴리산 염의 비율이 많아진다.

또한, 사용 후의 촉매에 함유된 각 원소의 양을 기준으로 하여 생성되는 침전물에 함유된 각 원소의 비율을 각 원소의 회수율이라고 정의하면, 각 원소의 회수율은 사용 후의 촉매의 조성이나 암모늄 라디칼의 양 및 조정되는 pH에 따라 상이하다. 예를 들면, 화학식 1과 같은 조성의 사용 원료 촉매의 경우, A 원소 중에서 케긴 형의 헤테로폴리산 염으로서 회수되는 것은 대부분이 인이다. 한편 도슨 형의 헤테로폴리산 염으로서 회수되는 것은 인과 비소 양쪽이지만 양자가 공존하는 경우에는 비소쪽이 보다 우선적으로 회수된다. 따라서, 인과 비소 양쪽을 함유하는 조성의 사용 원료 촉매의 경우, 인을 보다 선택적으로 회수하기 위해서는 pH를 1.5 이하로 하는 것이 바람직하고 비소를 보다 선택적으로 회수하기 위해서는 pH를 2 내지 6.5로 하는 것이 바람직하다. 또한, 조정하는 pH를 결정할 때에는 물리브덴 등도 포함시킨 각 원소의 회수율을 고려하는 것이 바람직하다.

이상과 같이 하여 본 발명에서는 물리브덴의 회수율을 바람직하게는 50질량% 이상, 보다 바람직하게는 70질량% 이상으로 할 수 있다. 또한, A 원소의 회수율을 바람직하게는 50질량% 이상, 보다 바람직하게는 70질량% 이상으로 할 수 있다.

X 원소의 양이 헤테로폴리산을 X 원소의 염으로서 침전시키는 데 충분하지 않은 경우, pH를 조정하기 전에 A 원소 1mol에 대하여 0.5mol 이상, 바람직하게는 3 내지 40mol의 암모늄 라디칼이 존재하도록 암모늄 라디칼 원료를 추가하는 것이 바람직하다. 이와 같이 하여 보다 많은 헤테로폴리산을 암모늄 염으로서 침전시킬 수 있으며, 침전에 함유된 물리브덴이나 A 원소의 회수율을 높게 할 수 있다. 암모늄 라디칼의 양이 많을수록 물리브덴이나 A 원소의 회수율은 높아진다. 암모늄 라디칼 원료는 용해성이면 특별히 한정되지는 않지만, 예를 들면, 암모니아수, 염화암모늄, 질산암모늄, 탄산암모늄 등을 들 수 있다.

이와 같이 하여 침전시킨 화합물은 물리브덴 및 A 원소 이외에 X 원소를 함유하지만 당해 화합물의 용도에 따라서는 X 원소가 적거나 함유되지 않는 것이 바람직한 경우가 있다. 이러한 경우에는 pH를 6.5 이하로 조정하기 전의 혼합액으로부터 X 원소의 전부 또는 일부를 제거하는 것이 바람직하다.

X 원소를 제거하는 방법은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 양이온 교환수지로 X 이온을 흡착시켜 제거하는 방법 등을 들 수 있다. 양이온 교환 수지로서는 일반적인 강산성 양이온 교환 수지인 스티렌계 수지나 킬레이트 수지 등을 사용할 수 있으며, 이 중에서도 Na형 이온 교환 수지가 바람직하다. X 원소를 제거하는 시기는 pH를 6.5 이하로 조정하기 전이면 특별히 한정되지 않지만, 이하의 순서로 X 원소를 제거하는 것이 바람직하다.

즉, 반응에서 사용한 적어도 물리브덴, A 원소 및 X 원소를 함유하는 촉매를 물에 분산하고, 수산화나트륨을 가하여 용해시킨 후, 필요에 따라 여과 등에 의해 전사를 제거하고, 양이온 교환수지 등을 사용하여 X를 제거하고, A 원소 1mol에 대하여 0.5mol 이상의 암모늄 라디칼 원료를 첨가한 후, 산을 첨가하여 pH를 6.5 이하로 조정하는 방법이다.

pH 조절에 의해 수득되는 침전과 이의 잔액을 분리하는 방법은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 중력 여과, 가압 여과, 감압 여과, 필터나 원심 등의 여과 분리나 원심 분리 등의 일반적인 방법을 들 수 있다. 또한, 침전으로부터 불순물을 제거하기 위해 필요에 따라 세정할 수 있다. 이때의 세정액은 침전의 용도나 용해성을 고려하여 선택하지만 예를 들면, 순수, 질산암모늄이나 염화암모늄 등의 희석 수용액 등을 들 수 있다.

본 발명에서는 이와 같이 하여 수득한 침전물을 촉매의 원료로서 사용한다. 이때의 침전물의 상태는 특별히 한정되지 않으며, 습윤 상태나 건조 상태 중의 어느 하나일 수 있다. 또한, 촉매의 원료로서 산화물의 상태로 사용하고 싶은 경우에는 이러한 침전물을 소성시켜 산화물로 한 것을 사용할 수 있다. 이때의 소성 온도는 200 내지 700℃가 바람직하다.

본 발명에서 촉매를 제조하는 방법은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 종래부터 익히 공지되어 있는 증발 건조(乾固)법, 침전법, 산화물 혼합법 등의 각종 방법으로부터 원료로서 사용하는 침전물의 상태에 따라 적절하게 선택하여 사용할 수 있다.

본 발명으로 제조되는 촉매는 적어도 물리브덴, A 원소 및 X 원소를 함유하지만, 통상적인 촉매는 반응에 적합한 조성이 되도록 기타 원소도 함유한다. 예를 들면, 페타크롤레인의 기상 접촉 산화에 의한 페타크릴산의 제조 반응에 사용하는 촉매의 조성은 화학식 1의 조성이 바람직하고 이러한 촉매를 제조하는 경우, 상기한 침전물 이외의 원료도 사용된다. 이러한 원료로서 각 촉매 구성 원소의 산화물, 질산염, 탄산염, 암모늄 염, 할로겐화물 등을 들 수 있다. 예를 들면, 물리브덴의 원료로서는 암모늄 파라몰리브데이트, 삼산화물리브덴 등을 들 수 있다.

촉매의 제조에서는 우선 전체 촉매 원료를 함유하는 혼합 용액 또는 수성 슬러리(이하, 혼합액이라고 함)를 조제한다. 이러한 혼합액은 필요에 따라 건조하거나 여과나 가열에 의한 수분 조절 등을 실시한다. 건조시키는 경우, 통상적인 가열 증발 건조나 감압 건조, 풍건(風乾) 등의 방법을 사용할 수 있으며, 이때의 온도는 60 내지 150℃가 바람직하다.

이어서, 이와 같이 수득된 혼합액, 수분 조절된 혼합액 및 건조물은 다음에서 부형(賦形)된다. 본 발명에서 부형이란 타점(打錠) 성형기, 압출 성형기, 전동(轉動) 제립기 등의 일반적인 분체용 성형기를 사용하여 실시하는 기계적 부형(賦型) 이외에 담체에 촉매 성분을 담지하는 담지 부형이나 스프레이 건조기, 드럼 건조기, 슬러리 건조기 등을 사용하는 건조 부형 등도 포함되며, 부형방법은 특별히 한정되지 않는다.

부형 형상은 구상, 링(ring)상, 원주(圓柱)상, 중공 구상, 플레이트상, 별 형상 등의 임의의 형상을 선택할 수 있다. 담지 부형에 사용되는 담체로서는 예를 들면, 실리카, 알루미나, 실리카·알루미나, 마그네시아, 티타니아, 실리온 카바이드 등의 불활성 담체를 들 수 있다. 또한, 부형할 때에는 첨가제를 가할 수 있으며, 이러한 첨가제로서는 예를 들면, 폴리비닐알콜, 카복시메틸셀룰로스 등의 유기 화합물, 그래파이트, 규조토 등의 무기 화합물, 유리 섬유, 세라믹 섬유, 탄소섬유 등의 무기 섬유 등을 들 수 있다.

부형시킨 촉매는 이어서 열처리된다. 이러한 열처리 조건은 특별히 한정되지 않으며, 공지된 처리 조건을 적용할 수 있다. 예를 들면, 메타크롤레인의 기상 접촉 산화에 의해 메타크릴산을 제조하는 촉매의 경우, 열처리 온도는 300 내지 500℃가 바람직하고 공기 유통하에 또는 수분을 조절한 조습(調濕) 공기 유통하에 열처리하는 것이 바람직하다.

본 발명의 방법에 따라 제조한 촉매는 실리카, 알루미나, 실리카·알루미나,

마그네시아, 티타니아, 실리온 카바이드, 스텐레스 등의 불활성 담체로 희석하여 사용할 수 있다.

본 발명의 방법으로 제조된 촉매를 사용하여 반응을 실시하는 경우, 반응 조건은 특별히 한정되지 않으며, 공지된 반응 조건을 적용할 수 있다. 이하에, 메타크롤레인의 기상 접촉 산화에 의해 메타크릴산을 제조하는 경우의 반응 조건에 관해서 설명한다.

원료 기체 중의 메타크롤레인의 농도는 넓은 범위로 변화시킬 수 있지만 1 내지 20용량%가 바람직하고, 특히 3 내지 10용량%가 바람직하다. 원료 기체 중의 산소원으로서 공기를 사용하는 것이 경제적이지만 필요하면 순수 산소로 부화(富化)시킨 공기도 사용할 수 있다. 원료 기체 중의 산소 농도는 메타크롤레인 1mol에 대하여 0.3 내지 4mol, 특히 0.4 내지 2.5mol이 바람직하다. 원료 기체는 질소, 수증기, 탄산 가스 등의 불활성 기체를 가하여 희석시킬 수도 있다. 반응 압력은 상압 내지 수 기압까지가 양호하다. 원료 기체 중에는 저급 포화 알데하이드 등의 불순물을 소량 함유할 수 있으며 이들 불순물은 반응에 실질적인 영향을 주지 않는다. 반응 온도는 230 내지 450℃의 범위에서 선택할 수 있지만, 특히 250 내지 400℃가 바람직하다. 반응은 고정상 또는 유동상에서도 실시할 수 있다.

본 발명에서의 제조방법으로 수득되는 촉매를 사용하여 반응을 실시함으로써 신제품 촉매를 사용하는 경우의 반응물에서 바람직하게는 90% 이상, 보다 바람직하게는 95% 이상의 반응물을 실현할 수 있다. 또한, 신제품 촉매를 사용하는 경우의 선택률에서 바람직하게는 90% 이상, 보다 바람직하게는 95% 이상의 선택률을 실현할 수 있다. 또한, 신제품 촉매를 사용하는 경우의 단류(單流) 수율에서 바람직하게는 90% 이상, 보다 바람직하게는 95% 이상의 단류 수율을 실현할 수 있다.

이하에, 본 발명을 실시예를 사용하여 설명한다. 실시예에서 「부」는 질량부이며 함유 원소(또는 분자)의 정량 분석은 ICP 발광분석법, 원자흡광 분석법, 이온 크로마토그래피 분석법 및 키에르달법에 의해 실시한다. 또한, 메타크릴산의 제조에서 원료 기체와 생성물의 정량 분석은 기체 크로마토그래피를 사용하여 실시한다. 각 원소의 회수율, 메타크롤레인의 반응률, 생성된 메타크릴산의 선택률 및 단류 수율은 다음 일반식에 의해 산출된다.

회수율(%) = 취득한 화합물 중에 함유되어 있는 원소 질량/사용후 촉매에 함유되어 있는 원소 질량 × 100

메타크롤레인의 반응률(%) = 반응한 메타크롤레인의 몰 수/공급한 메타크롤레인의 몰 수 × 100

메타크릴산의 선택률(%) = 생성된 메타크릴산의 몰 수/반응한 메타크롤레인의 몰 수 × 100

메타크릴산의 단류 수율(%) = 생성된 메타크릴산의 몰 수/공급한 메타크롤레인의 몰 수 × 100

#### 참고예 1

암모늄 파라몰리브데이트 63.62부, 암모늄 메타바나데이트 1.05부, 질산세슘 7.61부를 70℃에서 순수 300부에 용해한다. 여기에 85질량% 인산 3.46부를 순수 10부에 용해한 용액을 가한 다음, 삼산화안티몬 1.31부를 가하여 교반하면서 95℃로 승온(昇溫)시킨다. 이어서, 질산구리 1.45부를 순수 10부에 용해한 용액을 가하고 가열 교반하면서 증발 건조한다. 수득한 고형물을 130℃에서 16시간 동안 건조시킨 것을 가압 성형한 다음, 파쇄하고 체를 사용하여 0.85 내지 1.70mm인 것을 분리하여 취하고, 공기 유통하에 380℃에서 5시간 동안 열처리하여 촉매를 수득한다. 이러한 촉매의 조성은  $P_1Mo_{12}V_{0.3}Sb_{0.3}Cu_{0.2}Cs_{1.3}$ 이다.

이 촉매를 반응관에 충전시키고 메타크롤레인 5용량%, 산소 10용량%, 수증기 30용량%, 질소 55용량%의 혼합 기체를 반응 온도 270℃, 접촉 시간 3.6초로 통과시켜 반응을 실시한 결과, 메타크롤레인 반응률 80.8%, 메타크릴산 선택률 81.2%, 메타크릴산 단류 수율 65.6%이다.

#### 실시예 1

참고예 1과 동일한 반응 조건에서 2000시간 동안 반응에 사용한 몰리브덴 34.54부, 인 0.93부 및 세슘 5.18부를 함유하고, 산소를 제거한 원소의 조성(이하, 동일)이  $P_1Mo_{12}Cs_{1.3}$ 인 사용후 촉매 87부를 순수 400부에 분산시킨다. 여기에 25질량% 암모니아수 68.2부(몰리브덴 1mol당 2.77mol의 암모늄 라디칼량)를 가하여 1시간 동안 교반한다. 여기에 36질량% 염산 107.1부를 가하여 용액의 pH를 2.0으로 조정한다. 다음, 교반하면서 35℃에서 3시간 동안 유지한다. 이와 같이 수득한 점전을 여과하고 2질량% 질산암모늄 용액으로 세정하여 「회수 화합물 1」을 수득한다. 회수 화합물 1에는 몰리브덴 34.19부, 인 0.93부, 세슘 5.14부, 몰리브덴 1mol당 0.19mol의 암모늄 라디칼이 함유되어 있다. 이때의 각 원소의 회수율은 몰리브덴 99.0%, 인 100%, 세슘 99.2%이다.

회수 화합물 1을 순수 250부에 가하고 교반하면서 60℃로 승온시킨다. 여기에 암모늄 파라몰리브데이트 0.70부, 질산세슘 0.07부 및 25질량% 암모니아수 13.57부를 순수 50부에 용해한 용액, 암모늄 메타바나데이트 1.05부, 삼산화안티몬 1.31부를 순차적으로 가하여 교반하면서 95℃로 승온시킨다. 이어서, 질산구

리 1.45부를 순수 10부에 용해한 용액, 질산암모늄 3.10부를 순수 10부에 용해한 용액을 가하여 가열 교반 하면서 증발 건조한다. 수득한 고형물을 130℃에서 16시간 동안 건조시킨 것을 가압 성형한 다음, 파쇄하고 체를 사용하여 0.85 내지 1.70mm인 것을 분리하여 취하고 공기 유통하에 380℃에서 5시간 동안 열처리 하여 촉매를 수득한다. 이 촉매의 조성은 참고에 1과 동일한  $P_1Mo_{12}V_{0.5}Sb_{0.3}Cu_{0.2}Cs_{1.3}$ 이다.

이 촉매를 사용하여 참고에 1과 동일한 조건으로 반응을 실시한 결과, 메타크롤레인 반응율 80.7%, 메타크릴산 선택율 81.5%, 메타크릴산 단위 수율 65.8%이며, 통상적인 방법으로 제조된 참고에 1의 촉매와 동등한 성능의 촉매가 수득된다.

## 참고예 2

암모늄 파라몰리브데이트 63.62부, 암모늄 메타바나데이트 1.76부 및 질산칼륨 3.64부를 순수 300부에 50℃에서 용해한다. 여기에 85질량% 인산 3.46부를 순수 10부에 용해한 용액을 가한다. 이어서, 질산갈륨(Ga 함량 20.3질량%) 2.06부를 순수 10부에 용해한 용액을 가하고 95℃로 승온시킨다. 여기에 질산구리 2.18부를 순수 10부에 용해한 용액, 붕산 0.93부를 순수 10부에 용해한 용액, 질산망간 1.72부를 순수 10부에 용해한 용액을 순차적으로 가하여 가열 교반하면서 증발 건조한다. 수득한 고형물을 130℃에서 16시간 동안 건조시킨 것을 가압 성형한 다음, 파쇄하고 체를 사용하여 0.85 내지 1.70mm인 것을 분리하여 취하고 공기 유통하에 380℃에서 5시간 동안 열처리하여 촉매를 수득한다. 이 촉매의 조성은  $P_1Mo_{12}V_{0.5}Cu_{0.3}Ga_{0.2}B_{0.5}Mn_{0.2}K_{1.2}$ 이다.

이 촉매를 사용하여 참고에 1과 동일한 조건에서 반응을 실시한 결과, 메타크롤레인 반응율 90.5%, 메타크릴산 선택율 89.7%, 메타크릴산 단위 수율 81.2%이다.

## 실시예 2

참고예 1과 동일한 반응 조건으로 2000시간 동안 반응에 사용한 몰리브덴 34.54부, 인 0.93부, 칼륨 1.41부, 바나듐 0.76부 및 구리 0.57부를 함유하고 조성이  $P_1Mo_{12}K_{1.2}V_{0.5}Cu_{0.3}$ 인 사용후 촉매 91부를 순수 400부에 분산시킨다. 여기에 45질량% 수산화나트륨 수용액 89.0부를 가하여 1시간 동안 교반한 다음, 잔사를 여과 분리한다. 이 여액에 36질량% 염산 127.2부를 가하고 용액의 pH를 1.0으로 조정한다. 교반하면서 30℃에서 3시간 동안 유지한다. 이와 같이 수득한 침전을 여과하고 순수로 세정하여 「회수 화합물 2」를 수득한다. 회수 화합물 2에는 몰리브덴 20.72부, 인 0.52부, 칼륨 1.22부, 바나듐 0.07부가 함유되어 있다. 이때의 각 원소의 회수율은 몰리브덴 60.0%, 인 55.9%, 칼륨 86.5%, 바나듐 9.2%이다.

암모늄 파라몰리브데이트 25.49부, 암모늄 메타바나데이트 1.60부 및 질산칼륨 0.49부를 순수 300부에 50℃에서 용해한다. 이를 교반하면서 회수 화합물 2를 가한다. 다음에 85질량% 인산 1.53부를 순수 10부에 용해한 용액을 가한다. 여기에 25질량% 암모니아수 12.70부를 가한 후, 질산갈륨(Ga 함량 20.3질량%) 2.06부를 순수 10부에 용해한 용액을 가하고 95℃로 승온시킨다. 계속해서 질산구리 3.35부를 순수 30부에 용해한 용액 및 붕산 0.93부를 순수 10부에 용해한 용액, 질산망간 1.72부를 순수 10부에 용해한 용액 및 6.1질량% 질산 31.2부를 순차적으로 가하여 가열 교반하면서 증발 건조한다. 수득한 고형물을 130℃에서 16시간 동안 건조시킨 것을 가압 성형한 다음, 파쇄하고 체를 사용하여 0.85 내지 1.70mm인 것을 분리하여 취하고 공기 유통하에 380℃에서 5시간 동안 열처리하여 촉매를 수득한다. 이 촉매의 조성은 참고에 2와 동일한  $P_1Mo_{12}V_{0.5}Cu_{0.3}Ga_{0.2}B_{0.5}Mn_{0.2}K_{1.2}$ 이다.

이 촉매를 사용하여 참고에 1과 동일한 조건으로 반응을 실시한 바, 메타크롤레인 반응율 90.1%, 메타크릴산 선택율 89.8%, 메타크릴산 단위 수율 80.9%이며, 통상적인 방법으로 제조한 참고에 2의 촉매와 동등한 성능의 촉매가 수득된다.

## 참고예 3

삼산화몰리브덴 50.75부, 오산화바나듐 1.34부, 85질량% 인산 3.39부를 순수 400부에 가하여 환류하에 3시간 동안 가열 교반한다. 여기에 산화구리 0.70부를 가한 다음, 환류하에 2시간 동안 가열 교반한다. 환류 후의 혼합액을 50℃로 냉각하고, 질산칼륨 3.56부를 순수 20부에 용해한 용액을 가한 다음, 질산암모늄 5부를 순수 20부에 용해한 용액을 가한 후, 이를 가열 교반하면서 증발 건조한다. 수득한 고형물을 130℃에서 16시간 동안 건조시킨 것을 가압 성형한 다음, 파쇄하고 체를 사용하여 0.85 내지 1.70mm인 것을 분리하여 취하고 공기 유통하에 370℃에서 3시간 동안 열처리하여 촉매를 수득한다. 이 촉매의 조성은  $P_1Mo_{12}V_{0.5}Cu_{0.3}K_{1.2}$ 이다.

이 촉매를 사용하여 반응 온도를 285℃로 하는 이외에는 참고에 1과 동일한 조건으로 반응을 실시한 결과, 메타크롤레인 반응율 85.0%, 메타크릴산 선택율 84.2%, 메타크릴산 단위 수율 71.6%이다.

## 실시예 3

실시예 2에서 사용하는 것과 동일한 사용후 촉매 91부를 순수 400부에 분산시키고 여기에 45질량% 수산화나트륨 수용액 89.0부를 가하여 1시간 동안 교반한 다음, 잔사를 여과 분리한다. 이러한 여액을 Na형으로 하는 강산성 스티렌계 이온교환수지 엠베라이트 IR-1208(오가노사제)에 SV=1로 통과시켜 칼륨을 제거한다. 이러한 통과액에 36질량% 염산 29.1부를 가하고 용액의 pH를 8.9로 조정한다. 염화암모늄 19.25부(몰리브덴 1mol당 1.00mol의 암모늄 라디칼량)를 가한다. 이어서 36질량% 염산 84.8부를 가하고 용액의 pH를 1.0으로 조정한다. 교반하면서 25℃에서 3시간 동안 유지한다. 이와 같이 수득되는 침전을 여과하여 2질량% 질산암모늄 용액으로 세정한 후에 130℃에서 16시간 동안 건조한 다음, 공기 유통하에 400℃

에서 5시간 동안 소성하여 「회수 화합물 3」을 수득한다. 회수 화합물 3에는 몰리브덴 32.74부, 인 0.91부, 바나듐 0.67부가 함유되어 있다. 이때의 각 원소의 회수율은 몰리브덴 94.8%, 인 97.8%, 바나듐 88.2%이다.

삼산화몰리브덴 1.63부, 오산화바나듐 0.14부 및 회수 화합물 3을 순수 400부에 가하여 환류하에 3시간 동안 가열 교반한다. 여기에 산화구리 0.70부를 가한 다음, 환류하에 2시간 동안 가열 교반한다. 환류 후의 혼합액을 50℃로 냉각하고 질산칼륨 3.56부를 순수 20부에 용해한 용액을 가한 다음, 질산암모늄 5부를 순수 20부에 용해한 용액을 가한 후, 이를 가열 교반하면서 증발 건조한다. 수득한 고형물을 130℃에서 16시간 동안 건조시킨 것을 가압 성형한 다음, 파쇄하고 체를 사용하여 0.85 내지 1.70mm인 것을 분리하여 취하고 공기 유통하에 370℃에서 3시간 동안 열처리하여 촉매를 수득한다. 이 촉매의 조성은 참고예 3과 동일한  $P_1Mo_{12}V_{0.5}Cu_{0.3}K_{1.2}$ 이다.

이 촉매를 사용하여 참고예 3과 동일한 조건으로 반응을 실시한 결과, 메타크롤레인 반응률 84.9%, 메타크릴산 선택률 84.8%, 메타크릴산 단위 수율 72.0%이며, 통상적인 방법으로 제조된 참고예 3의 촉매와 동등한 성능의 촉매가 수득된다.

#### 참고예 4

암모늄 파라몰리브데이트 63.52부, 암모늄 메타바나데이트 1.05부 및 질산세슘 7.60부를 순수 300부에 60℃에서 용해한다. 이를 교반하면서 85질량% 인산 3.46부, 60질량% 비산 3.55부를 순수 20부에 용해한 용액을 가하고 다시 이산화게르마늄 0.63부를 가한 다음, 95℃로 승온시킨다. 다음에 질산아연 1.78부를 순수 10부에 용해시킨 용액을 가하여 가열 교반하면서 증발 건조한다. 수득한 고형물을 130℃에서 16시간 동안 건조시킨 것을 가압 성형한 다음, 파쇄하고 체를 사용하여 0.85 내지 1.70mm인 것을 분리하여 취하고 공기 유통하에 380℃에서 5시간 동안 열처리하여 촉매를 수득한다. 이 촉매의 조성은  $P_1Mo_{12}V_{0.3}As_{0.5}Ge_{0.2}Zn_{0.2}Cs_{1.3}$ 이다.

이 촉매를 사용하여 반응 온도를 290℃로 하는 이외에는 참고예 1과 동일한 조건으로 반응을 실시한 결과, 메타크롤레인 반응률 85.3%, 메타크릴산 선택률 85.2%, 메타크릴산 단위 수율 72.7%이다.

#### 실시예 4

참고예 1과 동일한 반응 조건으로 2000시간 동안 반응에 사용한 몰리브덴 34.54부, 인 0.93부, 세슘 5.18부 및 비소 1.12부를 함유하는 조성이  $P_1Mo_{12}As_{0.5}Cs_{1.3}$ 인 사용 후의 촉매 89부를 순수 400부에 분산시킨다. 여기에 45질량% 수산화나트륨 수용액 89.0부를 가하여 1시간 동안 교반한다. 여기에 36질량% 염산 32.5부를 가하여 용액의 pH를 7.5로 조정한다. 다음에 염화암모늄 28.90부(몰리브덴 1mol당 1.50mol의 암모늄 라디칼)를 첨가한다. 이어서 36질량% 염산 55.6부를 가하고 용액의 pH를 4.0으로 조정한다. 교반하면서 30℃에서 3시간 동안 유지한다. 이와 같이 수득한 침전을 여과하고 2질량% 질산암모늄 용액으로 세정하여 「회수 화합물 4」를 수득한다. 회수 화합물 4에는 몰리브덴 23.94부, 인 0.48부, 세슘 5.14부, 비소 1.12부, 몰리브덴 1mol당 0.48mol의 암모늄 라디칼이 함유되어 있다. 이때의 각 원소의 회수율은 몰리브덴 69.3%, 인 51.6%, 세슘 99.2%, 비소 100%이다.

암모늄 파라몰리브데이트 19.46부, 암모늄 메타바나데이트 1.05부 및 질산세슘 0.06부를 순수 300부에 60℃에서 용해한다. 이를 교반하면서 회수 화합물 4를 가한다. 다음에 85질량% 인산 1.67부를 순수 10부에 용해한 용액을 가한다. 여기에 25질량% 암모니아수 6.41부를 가한 다음, 이산화게르마늄 0.63부를 가하여 95℃로 승온시킨다. 이어서, 질산아연 1.78부를 순수 10부에 용해한 용액 및 6.1질량% 질산 39.9부를 가하여 가열 교반하면서 증발 건조한다. 수득한 고형물을 130℃에서 16시간 동안 건조시킨 것을 가압 성형한 다음, 파쇄하고 체를 사용하여 0.85 내지 1.70mm인 것을 분리하여 취하고 공기 유통하에 380℃에서 5시간 동안 열처리하여 촉매를 수득한다. 이 촉매의 조성은 참고예 4와 동일한  $P_1Mo_{12}V_{0.3}As_{0.5}Ge_{0.2}Zn_{0.2}Cs_{1.3}$ 이다.

이 촉매를 사용하여 참고예 4와 동일한 조건으로 반응을 실시한 바, 메타크롤레인 반응률 85.3%, 메타크릴산 선택률 85.5%, 메타크릴산 단위 수율 72.9%이며, 통상적인 방법으로 제조된 참고예 4의 촉매와 동등한 성능의 촉매가 수득된다.

#### 참고예 5

암모늄 파라몰리브데이트 63.52부를 순수 300부에 60℃에서 용해한다. 이를 교반하면서 85질량% 인산 3.46부를 순수 10부에 용해한 용액, 60질량% 비산 3.55부를 순수 10부에 용해한 용액을 순차적으로 가한다. 이어서, 질산구리 2.17부를 순수 10부에 용해한 용액, 암모늄 메타바나데이트 1.75부를 순차적으로 가하고 여기에 질산칼륨 3.64부를 순수 20부에 용해한 용액을 가하여 가열 교반하면서 증발 건조한다. 수득한 고형물을 130℃에서 16시간 동안 건조시킨 것을 가압 성형한 다음, 파쇄하고 체를 사용하여 0.85 내지 1.70mm인 것을 분리하여 취하고 공기 유통하에 380℃에서 5시간 동안 열처리하여 촉매를 수득한다. 이 촉매의 조성은  $P_1Mo_{12}V_{0.5}As_{0.5}Cu_{0.3}K_{1.2}$ 이다.

이 촉매를 사용하여 반응 온도 300℃로 하는 이외에는 참고예 1과 동일한 조건으로 반응을 실시한 결과, 메타크롤레인 반응률 82.4%, 메타크릴산 선택률 86.9%, 메타크릴산 단위 수율 71.6%이다.

#### 실시예 5



참고에 1과 동일한 반응 조건으로 2000시간 동안 반응에 사용한 몰리브덴 34.54부, 인 0.93부, 칼륨 1.41부, 바나듐 0.76부, 구리 0.57부 및 비소 1.12부를 함유하고 조성이  $P_1Mo_{12}V_{0.5}As_{0.5}Cu_{0.3}K_{1.2}$ 인 사용 후의 촉매 94부를 순수 400부에 분산시킨다. 여기에 45질량% 수산화나트륨 수용액 89.0부를 가하고 1시간 동안 교반한 다음, 잔사를 여과 분리한다. 이 여액에 36질량% 염산 29.6부를 가하여 용액의 pH를 9.0으로 한다. 염화암모늄 28.90부(몰리브덴 1mol당 1.50mol의 암모늄 라디칼량)를 첨가한다. 이어서, 36질량% 염산 48.4부를 가하고 용액의 pH를 5.0으로 조정한다. 교반하면서 60℃에서 3시간 동안 유지한다. 이와 같이 수득한 침전을 여과하고 2질량% 질산암모늄 용액으로 세정하여 「회수 화합물 5」를 수득한다. 회수 화합물 5에는 몰리브덴 25.97부, 인 0.56부, 칼륨 0.57부, 바나듐 0.38부, 비소 1.12부 및 몰리브덴 1mol당 0.58mol의 암모늄 라디칼이 함유되어 있다. 이때의 각 원소의 회수율은 몰리브덴 75.2%, 인 60.2%, 칼륨 40.4%, 바나듐 50.0%, 비소 100%이다.

암모늄 파라몰리브데이트 15.73부를 순수 300부에 60℃에서 용해한다. 이를 교반하면서 85질량% 인산 1.37부를 순수 10부에 용해한 용액, 25질량% 암모니아수 4.63부 및 회수 화합물 5를 가한다. 이어서, 질산구리 2.17부를 순수 10부에 용해한 용액, 암모늄 메타바나데이트 0.88부를 순차적으로 가하고 여기에 질산칼륨 2.16부를 순수 20부에 용해한 용액, 질산암모늄 1.17부를 순수 10부에 용해한 용액을 가하여 가열 교반하면서 증발 건조한다. 수득한 고형물을 130℃에서 16시간 동안 건조시킨 것을 가압 성형한 다음, 파쇄하고 체를 사용하여 0.85 내지 1.70mm인 것을 분리하여 취하고 공기 유통하에 380℃에서 5시간 동안 열처리하여 촉매를 수득한다. 이 촉매의 조성은 참고에 5와 동일한  $P_1Mo_{12}V_{0.5}As_{0.5}Cu_{0.3}K_{1.2}$ 이다.

이 촉매를 사용하여 참고에 5와 동일한 조건으로 반응을 실시한 결과, 메타크롤레인 반응을 81.8%, 메타크릴산 선택률 87.3%, 메타크릴산 단위 수율 71.4%이며 통상적인 방법으로 제조된 참고에 5의 촉매와 동등한 성능의 촉매가 수득된다.

#### 참고에 6

암모늄 파라몰리브데이트 63.52부, 암모늄 메타바나데이트 1.75부, 질산세슘 7.60부를 순수 200부에 70℃에서 용해한다. 이를 교반하면서 60질량% 비산 3.55부를 순수 10부에 용해한 용액을 가한다. 다음에 85질량% 인산 3.46부를 순수 10부에 용해한 용액을 가하여 95℃로 승온시킨다. 여기에 질산구리 2.17부를 순수 10부에 용해한 용액, 질산세슘 2.60부, 질산란타늄 1.30부를 순수 20부에 용해한 용액을 순차적으로 가하여 가열 교반하면서 증발 건조한다. 수득한 고형물을 130℃에서 16시간 동안 건조시킨 것을 가압 성형한 다음, 파쇄하고 체를 사용하여 0.85 내지 1.70mm인 것을 분리하여 취하고 공기 유통하에 380℃에서 5시간 동안 열처리하여 촉매를 수득한다. 이 촉매의 조성은  $P_1Mo_{12}V_{0.5}As_{0.5}Cu_{0.3}Ce_{0.2}La_{0.1}Cs_{1.3}$ 이다.

이 촉매를 사용하여 참고에 1과 동일한 조건으로 반응을 실시한 결과, 메타크롤레인 반응을 89.8%, 메타크릴산 선택률 87.6%, 메타크릴산 단위 수율 78.7%이다.

#### 실시예 6

실시예 5에서 사용한 것과 동일한 사용 후의 촉매 94부를 순수 400부에 분산시키고 여기에 45질량% 수산화나트륨 수용액 89.0부를 가하여 1시간 동안 교반한 다음, 잔사를 여과 분리한다. 이 여액을 Na형의 킬레이트 수지 레바이트 TP207(바이엘사 제)에 SV=1로 통과시켜 칼륨을 제거한다. 이 통과액에 36질량% 염산 27.1부를 가하여 용액의 pH를 8.5로 조정한다. 다음, 염화암모늄 28.90부(몰리브덴 1mol당 1.50mol의 암모늄 라디칼량)를 첨가한다. 이어서, 36질량% 염산 51.5부를 가하고 용액의 pH를 5.0으로 조정한다. 교반하면서 30℃에서 3시간 동안 유지한다. 이와 같이 수득한 침전을 여과하여 2질량% 질산암모늄 용액으로 세정하여 「회수 화합물 6」를 수득한다. 회수 화합물 6에는 몰리브덴 24.52부, 인 0.51부, 바나듐 0.33부, 비소 1.12부 및 몰리브덴 1mol당 0.64mol의 암모늄 라디칼이 함유되어 있다. 이때의 각 원소의 회수율은 몰리브덴 71.0%, 인 54.8%, 바나듐 43.4%, 비소 100%이다.

암모늄 파라몰리브데이트 18.39부, 암모늄 메타바나데이트 1.00부, 질산세슘 7.60부를 순수 300부에 70℃에서 용해한다. 이를 교반하면서 회수 화합물 6을 가한다. 이어서, 85질량% 인산 1.56부를 순수 10부에 용해한 용액을 가한다. 여기에 25질량% 암모니아수 4.22부를 가한 후, 95℃로 승온시킨다. 여기에 질산구리 2.17부를 순수 10부에 용해한 용액, 질산세슘 2.60부, 질산란타늄 1.30부를 순수 20부에 용해한 용액을 순차적으로 가하여 가열 교반하면서 증발 건조한다. 수득한 고형물을 130℃에서 16시간 동안 건조시킨 것을 가압 성형한 다음, 파쇄하고 체를 사용하여 0.85 내지 1.70mm인 것을 분리하여 취하고 공기 유통하에 380℃에서 5시간 동안 열처리하여 촉매를 수득한다. 이 촉매의 조성은 참고에 6과 동일한  $P_1Mo_{12}V_{0.5}As_{0.5}Cu_{0.3}Ce_{0.2}La_{0.1}Cs_{1.3}$ 이다.

이 촉매를 사용하여 참고에 6과 동일한 조건으로 반응을 실시한 결과, 메타크롤레인 반응을 89.6%, 메타크릴산 선택률 88.2%, 메타크릴산 단위 수율 79.0%이며, 통상적인 방법으로 제조된 참고에 6의 촉매와 동등한 성능의 촉매가 수득된다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1

반응에서 사용한 적어도 몰리브덴, A 원소(A는 인 및 비소로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 원소) 및 X 원소(X는 칼륨, 루비듐 및 세슘으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 원소)를 함유하는 촉매를 물에 분산시키고, 알칼리 금속 화합물 및/또는 암모니아수를 가한 다음, 이의 혼합액의 pH를 6.5 이하로 조정하여 침전시킨 적어도 몰리브덴 및 A 원소를 함유하는 침전물을 촉매 구성 원소의 원료로서 사용함을 특징으로 하는 촉매의 제조방법.

##### 청구항 2

제1항에 있어서, pH를 6.5 이하로 조정하기 전의 혼합액 중의 암모늄 라디칼의 양이 A 원소 1mol에 대하여 0.5mol 이상임을 특징으로 하는 촉매의 제조방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, pH를 6.5 이하로 조정하기 전의 혼합액으로부터 X 원소의 전부 또는 일부를 제거함을 특징으로 하는 촉매의 제조방법.

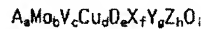
#### 청구항 4

제1항에 있어서, 침전물을 200 내지 700℃에서 열처리한 후, 촉매 구성 원소의 원료로서 사용함을 특징으로 하는 촉매의 제조방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 반응에서 사용한 촉매가 화학식 1의 조성을 갖는 메타크롤레인의 기상 접촉 산화에 의한 메타크릴산 제조용 촉매임을 특징으로 하는 촉매의 제조방법.

#### 화학식 1



위의 화학식 1에서,

Mo, V, Cu 및 O는 각각 몰리브덴, 바나듐, 구리 및 산소이고,

A는 인 및 비소로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 원소이고,

O는 안티몬, 비스무트, 게르마늄, 지르코늄, 텔루륨, 은, 셀레늄, 규소, 텅스텐 및 붕소로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 원소이고,

X는 칼륨, 루비듐 및 세슘으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 원소이고,

Y는 철, 아연, 크롬, 마그네슘, 탄탈륨, 망간, 코발트, 바륨, 갈륨, 세륨 및 란타늄으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 원소이고,

Z는 나트륨 및/또는 탈륨이며,

a, b, c, d, e, f, g, h 및 i는 각 원소의 원자 비율이고, b가 12인 경우, a는 0.5 내지 3, c는 0.01 내지 3, d는 0 내지 2, e는 0 내지 3, f는 0.01 내지 3, g는 0 내지 3, h는 0 내지 3이며, i는 상기한 각 성분의 원자비를 만족시키는 데 필요한 산소의 원자 비율이다.

#### 청구항 6

제5항에 있어서, pH를 6.5 이하로 조정하기 전의 혼합액 중의 암모늄 라디칼의 양이 A 원소 1mol에 대하여 0.5mol 이상임을 특징으로 하는 촉매의 제조방법.

#### 청구항 7

제5항에 있어서, pH를 6.5 이하로 조정하기 전의 혼합액으로부터 X 원소의 전부 또는 일부를 제거함을 특징으로 하는 촉매의 제조방법.

#### 청구항 8

제1항에 있어서, 제조되는 촉매가 상기 화학식 1의 조성을 갖는 메타크롤레인의 기상 접촉 산화에 의한 메타크릴산 제조용 촉매임을 특징으로 하는 촉매의 제조방법.

#### 청구항 9

제5항에 있어서, 제조되는 촉매가 상기 화학식 1의 조성을 갖는 메타크롤레인의 기상 접촉 산화에 의한 메타크릴산 제조용 촉매임을 특징으로 하는 촉매의 제조방법.

#### 청구항 10

제1항 내지 제9항 중의 어느 한 항에 있어서, 몰리브덴의 회수율이 50질량% 이상이고, A 원소의 회수율이 50질량% 이상임을 특징으로 하는 촉매의 제조방법.

#### 청구항 11

제9항에 있어서, 제조되는 촉매의 반응률이 신품 촉매의 반응률의 90% 이상이고, 제조되는 촉매의 선택률이 신품 촉매의 선택률의 90% 이상이며, 제조되는 촉매의 단위 수율이 신품 촉매의 단위 수율의 90% 이상임을 특징으로 하는 촉매의 제조방법.